

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : H01M 8/10, 4/88, C25B 11/20</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14203</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juni 1994 (23.06.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE93/01162</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 2. December 1993 (02.12.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 41 150.5 7. December 1992 (07.12.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEDJEFF, Konstantin [DE/DE]; Kleinbühlweg 6, D-79189 Bad Krozingen (DE). NOLTE, Roland [DE/DE]; Schwabenstrasse 28, D-79211 Denzlingen (DE). BAUER, Michael [DE/DE]; Rehlingstrasse 5, D-79100 Freiburg (DE). MAHLEN- DORF, Falko [DE/DE]; Ferdinand-Weiss-Strasse 94, D-79106 Freiburg (DE). PEINECKE, Volker [DE/DE]; Reichsgrafenstrasse 24, D-79102 Freiburg (DE).</p> <p>(74) Anwalt: PFFENNING-MEINIG-BUTENSCHÖN- BERGMANN-NÖTH-REITZLE-HENGELHAUPT- KRAUS; Mozartstrasse 17, D-80336 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: **ELECTRODE MEMBRANE**

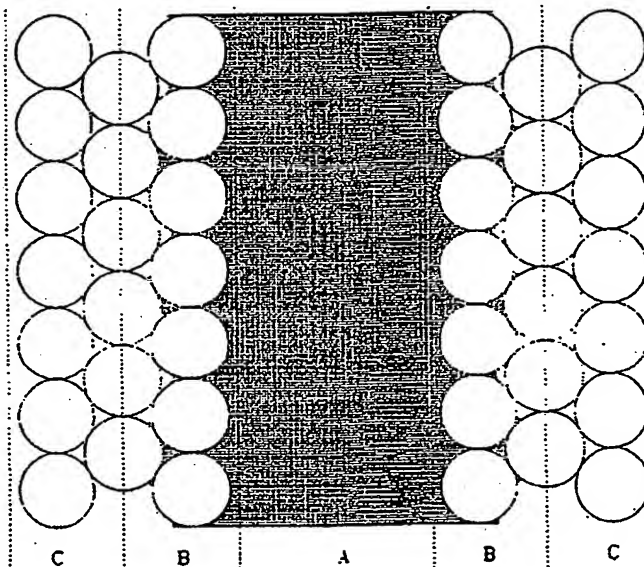
(54) Bezeichnung: **ELEKTRODENMEMBRAN**

(57) Abstract

The invention concerns electrode membranes made of an ion-exchange material which forms the core and electrodes which contact each side thereof. The membranes are intended for use in fuel cells or electrolyzers, the ion-exchange material consisting of solvent-soluble homopolymers or copolymers or mixtures thereof. The polymer must have at least one group which dissociates into ions. The electrode material is joined to the ion exchange material on both sides of the core in such a way that intimate contact is established between the ion-exchange material and the electrode on each side of the membrane, while the outside is pure electrode material.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Elektrodenmembrane aus einem einen Kernbereich bildenden Ionenaustauschermaterial und daran beidseitig kontaktierten Elektroden, für Brennstoffzellen oder Elektrolyseure, wobei das Ionenaustauschermaterial aus in Lösungsmittel löslichen Homopolymeren oder Copolymeren oder Gemischen davon gebildet wird. Das Polymer muß dabei zumindest einen in Ionen dissoziierbaren Rest aufweisen. Das Elektrodenmaterial ist dabei beidseitig des Kernbereiches so mit dem Ionenaustauschermaterial verbunden, daß jeweils zur Membranseite hin ein inniger Kontakt zwischen Elektroden- und Ionenaustauschermaterial besteht und die Außenseiten reines Elektrodenmaterial sind.



C B A B C

LIEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Verinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Gambia	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Elektrodenmembran

Die Erfindung betrifft Elektrodenmembrane aus einem
5 einen Kernbereich bildenden Ionenaustauschermaterial
und daran beidseitig kontaktierten Elektroden für
Brennstoffzellen oder Elektrolyseure und ein Verfah-
ren zur Herstellung dieser Elektrodenmembrane.

10 Elektrolyseure und Brennstoffzellen sind elektroche-
mische Systeme, die elektrische in chemische Energie
(Elektrolyseprinzip) bzw. chemische in elektrische
Energie (Brennstoffzellenprinzip) umwandeln können.
So erzeugt ein Wasserelektrolyseur mit Hilfe elektri-
15 scher Energie Wasserstoff und Sauerstoff, umgekehrt
wandelt eine Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle
diese Gase in Wasser um unter Freisetzung von elek-
trischer Energie. Für ihre Funktion benötigen diese
Systeme unter anderem zwei katalytisch aktive Elek-
20 troden zur elektrochemischen Umsetzung der chemischen
Substanzen sowie einen ionenleitenden Elektrolyten

zwischen den Elektroden zum Ladungstransport. Ein Beispiel für moderne Elektrolyseur- und Brennstoffzellenkonstruktionen sind Systeme, die keine Flüssig-elektrolyte, sondern hochleitfähige polymere Ionen-austauschermembranen (polymere Festelektrolyte) verwenden.

Die zentrale Aufgabe ist die Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit mit möglichst geringem Widerstand, um die auftretenden Überspannungen zu minimieren.

Dies bedeutet zum ersten die Realisierung geringer elektrischer Verluste beim Übergang Elektrode/ionenleitende Membran. Hier ist eine intensive Anbindung der Polymermembran an den Katalysator erforderlich, um einen problemlosen An- bzw. Abtransport der durch die Membran wandernden Protonen zum bzw. vom Katalysator und den Elektronentransfer zwischen Elektrode und Reaktand zu gewährleisten. Im Falle einer schlechten Anbindung herrscht zumindest an vielen Stellen kein direkter Kontakt zwischen den Materialien, was zu einer Überspannung führt. Zudem sind poröse Membran- und Katalysatoroberflächen wünschenswert, um über die Rauigkeit eine große Fläche für den Dreiphasenkontakt Membran/Katalysator/Flüssigkeit oder Gas zur Verfügung zu stellen. Ein geringer Widerstand der Elektroden-Membran-Elektroden-Einheit bedeutet zum zweiten die Realisierung eines kleinen Widerstandes der Ionenaustauschermembran selbst, wobei eine möglichst geringe Dicke und eine hohe Ionenaustauscherkapazität eine wesentliche Rolle spielen.

Im Stand der Technik werden für den polymeren Festelektrolyten unlösliche und unschmelzbare Ionenaustauschermembranen vorgeschlagen. Diese bereits fertigen Membranen werden nachträglich mittels naßchemi-

scher oder Heißpreßverfahren mit den Elektroden kontaktiert.

5 Beim naßchemischen Verfahren wird die Membran beispielsweise in eine Beschichtungszelle eingebaut, so daß die Zelle durch die Membran in zwei voneinander getrennte Räume aufgeteilt ist. Die eine Seite enthält Hexachloroplatinsäure, die andere z. B. Hydrazin als Reduktionsmittel, welches durch die Membran
10 diffundiert und im Oberflächenbereich der Membran Platin abscheidet. Ein solches Verfahren ist von H. Takenaka und E. Torikai beschrieben (JP 80-38934, Appln. 78/110,267 vom 7. Sept. 1978).

15 Alternativ kann die Katalysatoranbindung mittels Aufpressen erfolgen. Hierbei ist das katalytisch aktive Pulver das Ausgangsmaterial, das mit der Membran verpreßt wird. Eine allgemeine Beschreibung des Preßverfahrens ist in Appleby, Yeager, Energy (Oxford), 11
20 (1986), 137 enthalten.

Obgleich mit diesen Verfahren funktionsfähige Membran-Elektroden-Einheiten hergestellt werden können, weisen sie Nachteile auf. Beide Verfahren verwenden den polymeren Ionenleiter in fester, d. h.
25 formstabiler Phase. Damit ist zwar eine gewisse Anbindung zwischen Katalysator und Polymer gegeben, aber eine gewünschte intensive, verklebungsähnliche Anbindung beider Materialien ist kaum zu erreichen.
30 Eine zusätzliche Oberflächenporosität der eingesetzten dichten Membran kann nachträglich nur schwer erzeugt werden. Zudem sind beide Verfahren gerade für die Beschichtung sehr dünner Membranen, d. h. Membranen mit geringem Widerstand, kritisch. Im Falle des
35 naßchemischen Verfahrens besteht die Gefahr, daß sich

die Metallabscheidung vom Membranrandbereich bis in den Mittenbereich hin ausdehnt und so zu elektrischen Kurzschlüssen in der Membran führen kann. Im Falle des Heißpressens sind zur Erzielung akzeptabler elektrochemischer Kennwerte erhebliche Drücke und Temperaturen erforderlich, so daß hier gerade bei dünnen Membranen die Gefahr der Membranbeschädigung besteht, z. B. bei einem Durchdrücken der Katalysatorkörner durch die Membran.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Elektrodenmembrane für Brennstoffzellen oder Elektrolyseure vorzuschlagen, die eine integrale Verbindung der Elektrode mit dem ionenleitenden Material gewährleisten. Damit sollen geringe elektrische Verluste beim Übergang Elektrode/ionenleitende Membrane erreicht werden. Gleichzeitig soll die Möglichkeit gegeben sein, daß sehr dünne ionenleitende Schichten hergestellt werden können, die im Oberflächenbereich mit einer zusätzlichen Porosität versehen werden können.

Die Erfindung wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Die Unteransprüche 2 bis 8 geben vorteilhafte Weiterbildungen an.

Das Verfahren zum Herstellen der Elektrodenmembran ist durch die Merkmale des Anspruches 9 gekennzeichnet. Die Unteransprüche 10 bis 20 zeigen vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens auf.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, daß das ionenleitende Material des Kernbereichs aus in Lösungsmittel löslichen Polymeren gebildet wird, wobei aufgrund der geforderten Ionenleitfähigkeit zumindest ein Teil des Polymers ein in Ionen dissoziierbaren Rest aufweisen

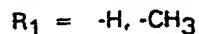
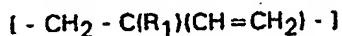
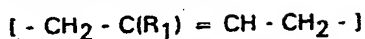
muß. Entscheidend dabei ist die Löslichkeit der Kernmembran. Durch die Festlegung auf in Lösungsmitteln löslich Polymeren ist der erfindungsgemäße Aufbau des Elektrodenmembrans möglich. Die Elektroden sind dabei
5 beidseitig des Kernbereichs in die Oberflächen des Kernbereiches des ionenleitenden Materiales integriert. Erfindungswesentlich ist weiter, daß die Außenfläche der Elektrode frei von ionenleitendem Material ist und somit eine reine elektronische Leitfähigkeit aufweist, wohingegen der Zwischenbereich,
10 d. h. zwischen dem reinen Kernbereich und dem rein elektronisch leitenden Außenbereich ionisch und elektronisch leitend ist. Das Elektrodenmaterial weist dabei eine intensive, verklebungsähnliche Anbindung
15 zwischen Katalysator und Membran auf. Dies bedeutet zum ersten die Realisierung geringer elektrischer Verluste beim Übergang Elektrode/ionenleitende Membran. Gleichzeitig erlauben die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Elektrodenmembranen die Herstellung von
20 sehr dünnen (im Bereich von 10 bis 500 µm) Membranen, was zum zweiten die Realisierung eines kleinen Widerstandes der Ionenaustauschermembran selbst bedeutet.

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung
25 ist es vorgesehen, daß die Elektrodenmembran im Bereich des ionisch und elektronisch leitenden Zwischenbereichs sowie des rein elektronisch leitenden Bereichs porös ist. Poröse Membran- und Katalysatoroberflächen sind vorteilhaft, da somit über die
30 Rauigkeit eine große Fläche für den drei-Phasen-Kontakt Membran/Katalysator/Flüssigkeit oder Gas zur Verfügung steht.

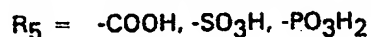
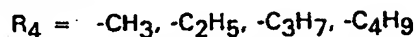
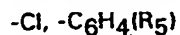
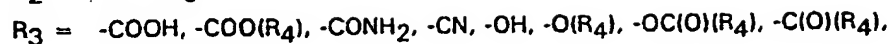
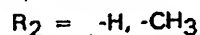
Als Basismaterial zur Herstellung der Elektrodenmembran kommen Homopolymere, Copolymere oder Gemische
35

hiervon zum Einsatz, die mit geeigneten Lösemitteln als viskose Lösungen erhalten werden können. Hierzu zählen auch geeignete flüssige Monomere als Lösungsmittel (z. B. Styrol). Die folgenden Monomereinheiten können beispielhaft in den Homo-/Copolymeren oder Mischungen davon enthalten sein, wobei zumindest eine Einheit einen in Ionen dissoziierbaren Rest enthalten muß, um eine ausreichende ionische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Unter Monomereinheiten werden erfindungsgemäß die Einheiten verstanden, die zum Aufbau des Polymers nötig sind. Insbesondere kommen Strukturen zum Einsatz, die ausreichende chemische Stabilität im Brennstoffzellen-/Elektrolyseeinsatz aufweisen, wie z. B.

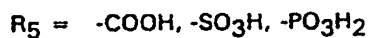
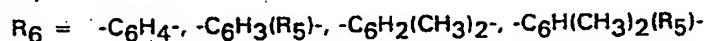
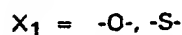
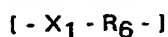
subst. Poly(diene):



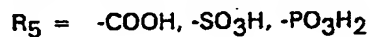
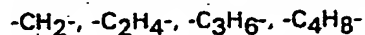
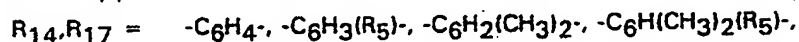
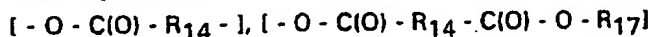
subst. Poly(alkene):



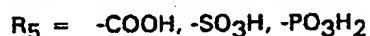
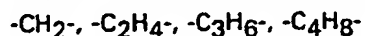
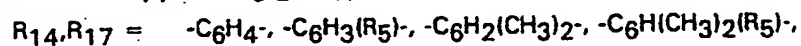
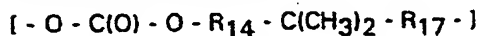
subst. Poly(phenylenoxide) und Poly(phenylensulfide):



subst. Poly(ester):



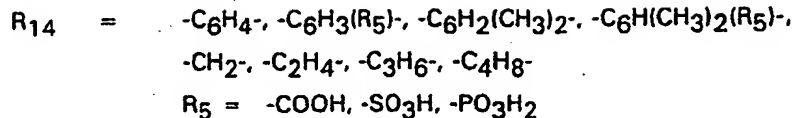
subst. Poly(carbonate):



ERSATZBLATT

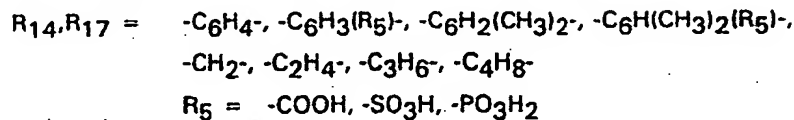
subst. Poly(urethane):

[- NH - C(O) - O - R₁₄ -]



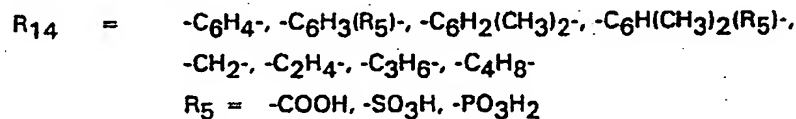
subst. Poly(amide):

[- NH - C(O) - R₁₄ -], [- NH - C(O) - R₁₄ - C(O) - NH - R₁₇ -]



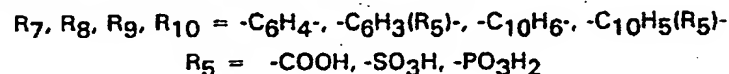
subst. Poly(harnstoffe):

[- NH - C(O) - NH - R₁₄ -]



subst. Poly(sulfone):

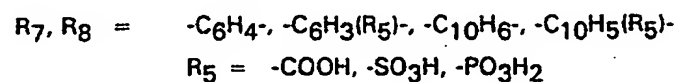
[- S(O)₂ - R₇ - O - R₈ - C(CH₃)₂ - R₉ - O - R₁₀ -]



subst. Poly(ethersulfone):

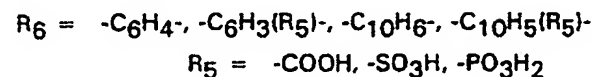
[[- S(O)₂ - R₇ -]_n [- O - R₈ -]_m]

n, m = 1 oder 2



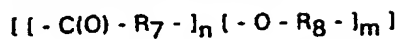
subst. Poly(sulfonate):

[- O - S(O) - O - R₆ -]



ERSATZBLATT

subst. Poly(etherketone)



$n, m = 1 \text{ oder } 2$

$R_7, R_8 = -C_6H_4-, -C_6H_3(R_5)-, -C_{10}H_6-, -C_{10}H_5(R_5)-$

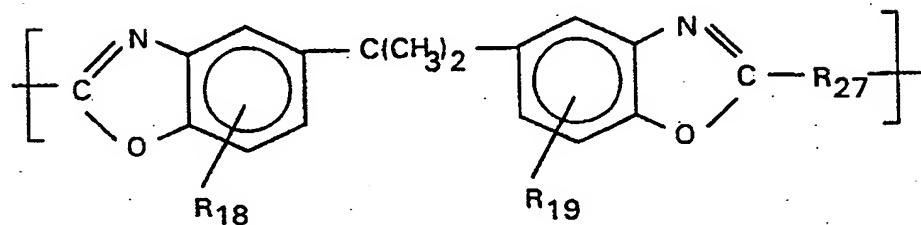
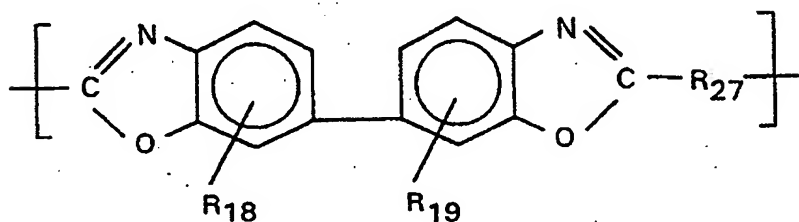
subst. Poly(perfluoraliphaten)



$R_{11} = -F, -C_6H_5, -C_6H_4(R_5), -OC_6H_4(R_5)$

$R_5 = -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$

subst. Poly(benzoxazole):



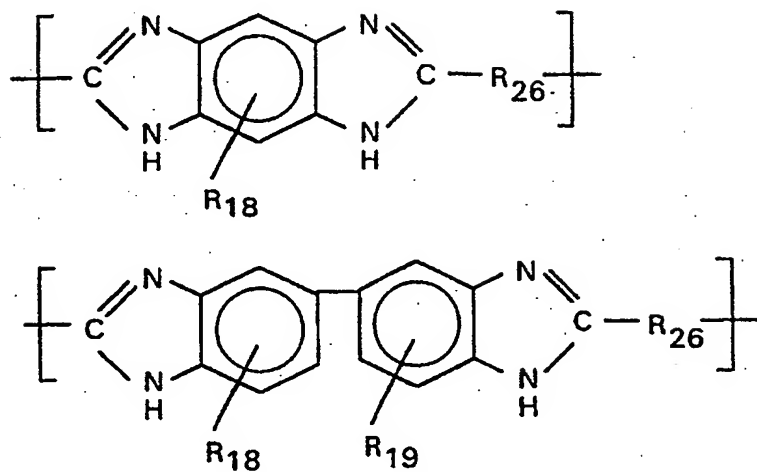
$R_{27} = -C_6H_3(R_{20})-, -(CH_2)_p-$

$R_{18}, R_{19}, R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$

$p = 2-8$

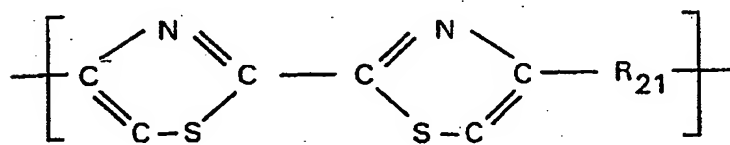
ERSATZBLATT

subst. Poly(benzimidazole):



$R_{26} = -C_6H_3(R_{20})-, -(CH_2)_p-$
 $R_{18}, R_{19}, R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$
 $p = 2-8$

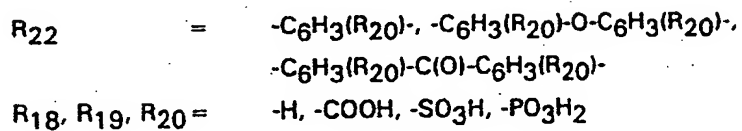
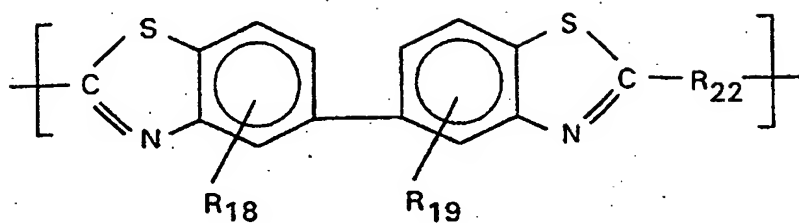
subst. Poly(dithiazole):



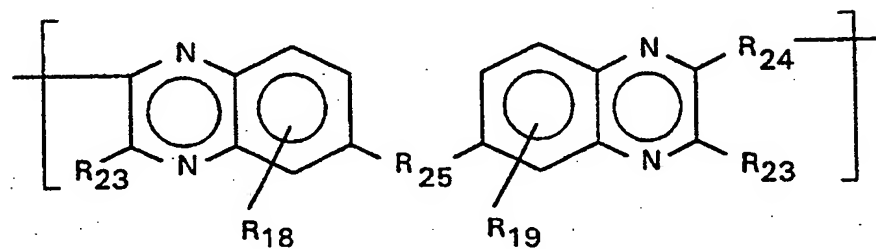
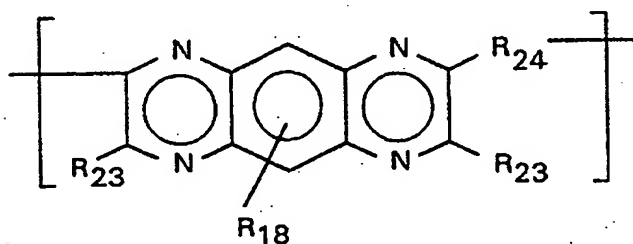
$R_{21} = -C_6H_3(R_{20})-, -C_6H_3(R_{20})-(CH_2)_p-C_6H_3(R_{20})-$
 $R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$
 $p = 2-8$

ERSATZBLATT

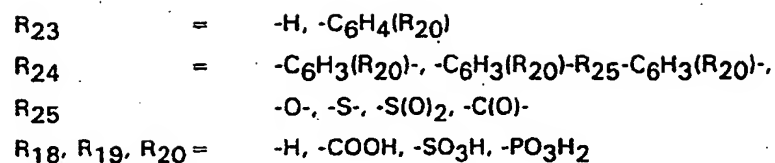
subst. Poly(benzothiazole):



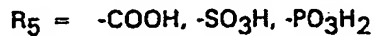
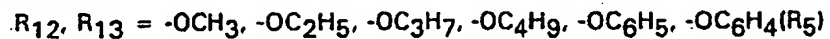
subst. Poly(phenylchinoxaline)



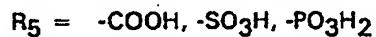
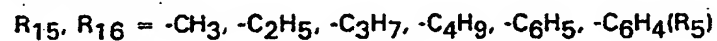
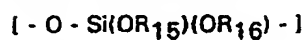
ERSATZBLATT



subst. Poly(phosphazene)



subst. Poly(siloxane)



ERSATZBLATT

Die Monomereinheiten werden dabei in einem Polymerisationsgrad eingesetzt, der eine Lösung bzw. in Viskoselösung der Polymeren noch ermöglicht. Des weiteren können Strukturelemente enthalten sein, die eine nachträgliche Vernetzung des Polymermaterials in der Elektrodenmembran ermöglichen (Anspruch 4). Hiermit können die Quellungseigenschaften hochleitfähiger Ionenaustauschermembranen günstig beeinflusst werden. Solche Ionenaustauschermembranen besitzen im allgemeinen einen hohen Quellungsgrad, der die mechanischen Eigenschaften der Membran erheblich verschlechtert. Eine Vernetzung der Membran verringert den maximalen Quellungsgrad und verbessert damit das Eigenschaftsprofil der Membran. Die Vernetzung kann dabei thermisch, chemisch oder photochemisch initiiert werden.

Beispielsweise kann im Rest R_3 ein Teil der Sulfonsäuregruppe in aktivierter Form (Sulfoazolid) mit einem zugegebenen Diamin zu einem vernetzenden Sulfoamid umgesetzt werden. Die Aktivierung der Sulfonsäuregruppen zum Sulfoazolid erfolgt durch Umsetzung mit N,N'-Carbonyldiimidazol.

Als Elektrodenmaterial werden gängige Elektrodenmaterial eingesetzt. Bevorzugt werden als Elektrodenmaterial Substanzen oder trägergebundene Substanzen eingesetzt, welche elektrochemische Katalysatoren für die Redoxreaktionen H_2/H^+ und O_2/O^{2-} darstellen. Hierbei finden insbesondere Metalle, Legierungen, Oxide, Mischoxide oder Gemische daraus Verwendung. diesen Substanzen liegen zumeist Elemente der VIII Nebengruppe des Periodensystems zugrunde, wobei zusätzlich Substanzen enthalten sein können, denen Elemente aus

anderen Gruppen des Periodensystems zugrundeliegen.
Es kann sich um Materialien ohne Träger handeln, oder
um Materialien, die auf einem Träger wie Kohlenstoff,
Titan, Tantal oder ähnliches aufgebracht sind.

5

Die erfindungsgemäßen Elektrodenmembrane weisen nun
eine Leitfähigkeitsübergang auf, der sich vom Kernbe-
reich A zur Außenseite hin zu einer reinen elektroni-
schen Leitfähigkeit wandelt. Der Übergang kann
schrittweise, d. h. in Schichten oder kontinuierlich
ausgebildet sein.

10

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur
Herstellung der Elektrodenmembrane.

15

Die Erfindung zeigt zwei grundsätzliche Wege zur Her-
stellung einer derartigen Elektrodenmembran auf.

20

Einerseits ist es möglich zuerst den Kernbereich A
und in einem gesonderten Verfahrensschritt das Elek-
trodenmaterial herzustellen und dann entweder die
Elektrodenoberfläche oder die Membranseite oder beide
Komponenten durch ein Lösemittel oder durch eine Po-
lymerlösung anzulösen und dann die Komponenten, d. h.
den Kernbereich und die zwei Elektroden durch Zusam-
menpressen zusammenzufügen.

25

30

Die zweite erfindungsgemäß vorgeschlagene Variante
(Anspruch 10) schlägt nun vor, daß der Kernbereich
dadurch gebildet wird, daß das Elektrodenmaterial
jeweils einseitig mit dem ionenleitenden Material
beschichtet wird und dann diese beiden Halb-Komponen-
ten nach einem Benetzen bzw. Anlösen der ionenleiten-
den Oberfläche durch Zusammenpressen dieser beiden
Komponenten gebildet wird. Der Kernbereich entsteht

35

also in diesem Fall durch das Zusammenfügen der beiden beschichteten Halbmembranelektrodeneinheiten.

Die Herstellung des Elektrodenmaterials für die erste Variante, d. h. für das Zusammenfügen von drei Komponenten, ist im Prinzip aus dem Stand der Technik bekannt. Nach M. S. Wilson, und S. Gottesfeld, Journal of Applied Electrochemistry 22 (1992), Seite 1 bis 7 ist es bekannt eine dünne Schicht aus Katalysatorpartikeln (1-20 μm) auf eine Trägerstruktur aufzubringen und anschließend dort abzulösen. Der auf diese Weise hergestellten "einfachen" Elektrode kann erfindungsgemäß bei der Herstellung als Zusatz bzw. Füllstoff Treibmittel und/oder Hydrophobierungsmittel zugegeben werden. Treibmittel werden eingesetzt, um bei nachfolgenden Präparationsschritten aufzubringende Substanzen daran zu hindern, das gesamte Porensystem auszufüllen und zu deaktivieren. Hydrophobierungsmittel sind notwendig, um für den Brennstoffzellenbetrieb wasserabweisende, nicht flutbare Elektroden zu erhalten.

Neben diesen sogenannten "einfachen" Elektroden können erfindungsgemäß auch "aktivierte" Elektroden zur Herstellung der Elektrodenmembran verwendet werden. Unter aktivierten Elektroden wird erfindungsgemäß eine wie vorstehend beschrieben hergestellte einfache Elektrode verstanden, wobei diese zusätzlich mit einer Lösung bzw. Emulsion definierter Konzentration eines ionenleitenden Polymers versetzt wird. Das ionenleitende Polymer kann hier noch gelöst Treibmittel zur Porenbildung enthalten. Das ionenleitende Polymer kann durch Aufsprühen unter definierten Sprühbedingungen oder durch Aufstreichen (Pinsel, Bürste, etc.) oder durch Tränken aufgebracht werden. Hiermit wird

ein großer Bereich der Elektrode, also der Kornschichten des Katalysators, mit dem ionenleitenden Material kontaktiert und damit aktiviert. Bei diesem Aktivierungsvorgang muß darauf geachtet werden, daß

5 einerseits ein ausreichend großer Anteil der Elektroden kontaktiert wird, andererseits nicht die gesamte Schicht durch das ionenleitende Material geflutet wird und damit der Gaszutritt erschwert bzw. verhindert wird. Abschließend wird das Lösemittel verdunstet, wobei gleichzeitig oder nachträglich eine Wärmebehandlung, Bestrahlung mit Licht oder eine Säurebehandlung zur Gasfreisetzung zugegebener Treibmittel

10 erfolgen kann. Werden Monomere als Lösungsmittel verwendet, kann alternativ zur Verdampfung des Lösungsmittels das Monomer polymerisiert werden, wobei die Initiierung der Polymerisation durch Licht, Wärme oder den Zerfall eines Initiators erfolgen kann. Als Resultat erhält man eine Elektrode, die im Inneren teilweise mit Polymer benetzt ist und oberflächlich

15 einseitig mit einer sehr dünnen Schicht (0,1-5 μm) des Polymers belegt ist.

Zur Herstellung der beschichteten Elektrode für die zweite Variante wird ebenfalls eine wie vorstehend

25 beschriebene "einfache" oder "aktivierte" Elektrode hergestellt. Auf die schon mit Polymer dünn belegte Oberfläche der aktivierten Elektrode wird dann weiteres Polymer durch Aufsprühen, Aufstreichen oder Aufgießen aufgebracht. Nach Trocknung dieser Zusatz-

30 schicht bzw. Polymerisation der Monomere ist durch diesen Vorgang somit ein Teil (max. 50 %) der in einer elektrochemischen Zelle als Elektrolyt notwendigen Membran direkt auf die Elektrode aufgebracht worden (diese Elektrode wird erfindungsgemäß als Halb-

35 Membran/Elektroden-Einheit bezeichnet).

Die gewünschte Struktur der Elektrodenmembran im Übergangsbereich zwischen reiner Ionenleitung und reiner elektronischer Leitung (guter Dreiphasenkontakt Gas, Polymer, Elektrode) kann durch geeignete Einstellung der Sprühparameter und/oder durch die Verwendung von Treibmitteln erreicht werden. Sinn der Verwendung von Treibmitteln ist die kontrollierte Gasfreisetzung, die den Aufbau einer nicht dichten, porös kanalartigen Struktur im Inneren der Elektrode ermöglicht. Die Treibmittel können entweder bei der Herstellung der "aktivierten" Elektrode in der Polymerlösung gelöst enthalten sein oder aber bei der Herstellung der "einfachen" Elektrode integriert werden.

Ist das Treibmittel als gelöste Komponente in der Polymerlösung enthalten, sind physikalische Treibmittel (Gasbildung aufgrund der Verdampfung) oder chemische Treibmittel (Gasbildung aufgrund einer thermisch oder photochemisch initiierten chemischen Reaktion) möglich. Als physikalische Treibmittel kommen mit der Polymerlösung mischbare Lösemittel in Frage, als thermisch initiierte chemische Treibmittel z. B. Diphenylsulfon-3,3-disulfohydrazid (Zersetzungstemperatur 155 °C) oder Oxy-bis(benzolsulfonylsemicarbazid) (Zersetzungstemperatur 150 °C), als photochemisch initiierte Treibmittel Azoinitiatoren wie Azo-bis-(isobutyronitril) (Zersetzung bei Einschaltung einer Wellenlänge von 350 nm). Die Gasfreisetzung erfolgt bei der Herstellung der aktivierten Elektrode nach Aufbringung der Polymerlösung.

Für die "einfache" Elektrode kommen feste Treibmittel in Frage. Das feste Treibmittel kann entweder als Mischung mit dem Katalysator auf die Trägerstruktur

gegeben werden oder nachträglich auf den bereits auf-
gebrachten Katalysator. Das feste Treibmittel darf in
der Polymerlösung nicht löslich sein. In Frage kommen
Stickstoff-freisetzende Feststoffe wie Azoinitiatoren,
5 die thermisch initiiert werden, oder Kohlendioxid
entwickelnde Verbindungen wie Carbonate (Na_2CO_3 ,
 K_2CO_3), die durch Säurebehandlung initiiert werden.
Die Initiierung erfolgt entweder bei der Herstellung
der "aktivierten" Elektroden nach dem Aufbringen der
10 Polymerlösung oder, falls eine "einfache" Elektrode
verwendet wird, beim Herstellen der Elektrodenmembran
in dem Schritt, wo die Kernmembran mit den einfachen
Elektroden verbunden wird.

15 Als dritte Möglichkeit kann die "einfache" Elektrode
mit einem mit der Polymerlösung nicht oder nur
schlecht mischbaren physikalischen, flüssigen Trenn-
mittel wie z. B. Benzol oder Heptan getränkt werden.
Da die Oberfläche der Elektrode schnell abtrocknet,
20 ist bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung trotzdem
ein Eindringen der Polymerlösung gewährleistet. Die
Initiierung des Treibmittels erfolgt thermisch.

Die Herstellung der Elektrodenmembran kann auf ver-
25 schiedene Arten aus den bereits oben beschriebenen
"einfachen" Elektroden, den "aktivierten" Elektroden
oder den "Halb-Membran/Elektroden-Einheiten" erfol-
gen.

30 Nach der ersten Variante werden drei Komponenten ver-
arbeitet. Als Ausgangsmaterialien dienen zwei einfa-
che Elektroden und eine Kernmembran. Bei der Kernmem-
bran handelt es sich um eine aus mit den erfindungs-
gemäß beschriebenen Polymeren dargestellte Membran,
35 die in geeigneten Lösemitteln löslich ist. Zur Her-

stellung der Elektrodenmembran werden die Seiten der Kernmembran oder die Elektroden oder beide mit einem Lösemittel oder einer die Kernmembran anlösenden Polymerlösung benetzt, z. B. durch Besprühen, Bepinseln oder Rakeln. Die so vorbehandelten Komponenten werden entweder sofort oder nach einer kurzen Antrocknungszeit weiterverwendet. Die Integration der katalytisch aktiven Strukturen erfolgt durch Zusammenpressen der Kernmembran mit den einfachen Elektroden bei einem Preßdruck von 0 bis 10 bar und einer Temperatur zwischen 20 und 150 °C, so daß die Elektrodenstruktur direkt in die oberste angelöste Schicht der Kernmembran eingebracht wird. Man läßt anschließend das Lösemittel verdunsten bzw. polymerisiert das Monomer, so daß eine feste integrale Struktur entsteht und löst das Trägermaterial der ursprünglichen, "einfachen" Elektrode in geeigneten Lösungen ab.

Eine Ausgestaltung der Erfindung sieht nun vor, daß anstatt der "einfachen" Elektrode sogenannte "aktivierte" Elektroden verwendet werden.

Hier werden ebenfalls drei Komponenten verarbeitet. Als Ausgangsmaterial dienen nun zwei "aktivierte" Elektroden und eine Kernmembran. Die Herstellung der Elektrodenmembran erfolgt analog den Verfahrensschritten, die im vorstehenden Verfahren beschrieben wurden.

Nach der zweiten Variante werden nur zwei Komponenten verarbeitet. Als Ausgangsmaterialien dienen hier zwei Halb-Membran/Elektroden-Einheiten, so daß in diesem Fall auf die Verwendung einer Kernmembran verzichtet werden kann. Die Herstellung der Elektrodenmembran erfolgt durch Anlösen einer oder beider Halb-

Membran/Elektroden-Einheiten mit einem Lösemittel oder einer Polymerlösung und dem anschließenden Verbinden der beiden Stücke.

5 Die Erfindung betrifft letztlich noch die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrodenmembran für Elektrolyseure oder Brennstoffzellen. Aufgrund der erfindungsgemäßen Ausgestaltung der Elektrodenmembran und ihrem geringen inneren Übergangswiderstand sind diese Elektrodenmembranen ausgezeichnet hierfür geeignet.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels und dreier Figuren näher erläutert.

15 Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau der Elektrodenmembran in Schichtform;
Figur 2 zeigt das Funktionsprinzip einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle mit polymeren Ionenleitern als Festelektrolyt;
20 Figur 3 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristik einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Elektrodenmembran, die bei 26 °C in der Wasserelektrolyse als polymerer Festelektrolyt eingesetzt wurde.

25

Beispiel 1

30 30 g sulfoniertes Polyethersulfon mit einem Sulfonierungsgrad von 90 % werden in 100 ml Dimethylformamid gelöst. Man verteilt eine entsprechende Menge dieser Lösung homogen auf einer Glasplatte und läßt das Lösungsmittel über Nacht verdunsten, so daß eine etwa 40 µm dicke Kernmembran entsteht. Diese wird in 1 M Salzsäure von der Glasplatte abgelöst und anschließend getrocknet. zwei Platin-beschichtete, "einfache"

35

Elektroden werden mit oben genannter Polymerlösung aus 25 cm Entfernung 40 s lang besprüht, so daß die Oberfläche der Elektrode homogen mit einem viskosen Polymerfilm belegt ist. Die Elektroden werden 4 h im Wasserstrahlvakuum bei 120 °C getrocknet. Anschließend erfolgt ein kurzes Besprühen (einige Sekunden) mit Dimethylformamid, gefolgt von dem nun möglichen Verkleben mit der Kernmembran und abschließendem Trocknen der Elektrodenmembran (120 °C, 4 h, Wasserstrahlvakuum). Die vom Trägermaterial der einfachen Elektrode befreite Elektrodenmembran kann dann in eine Wasserelektrolyse-Testzelle eingebaut werden.

Der schematische Aufbau der Gesamtmembran ist in Figur 1 wiedergegeben. Die in Figur 1 dargestellten Kreise symbolisieren Katalysatorpartikel, z. B. Platin. Die gerasterte Fläche stellt dabei das ionenleitende Material dar. Eine erfindungsgemäße Elektrodenmembran kann demnach schichtweise in der Art aufgebaut sein, daß auf eine zentrale Schicht des Types A (Kernbereich aus ionenleitendem Material) auf jeder Seite eine Schicht B folgt. Auf diese Schicht B folgt dann jeweils eine Schicht vom Typ C, so daß sich die Elektrodenmembran in insgesamt fünf Bereiche unterteilen läßt. Erfindungsgemäß ist jedoch genauso eine kontinuierliche Änderung der Schichteigenschaften beim Übergang von einer Schicht zur nächsten Schicht möglich. Das Eigenschaftsprofil der Schichten A, B und C ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	Schicht A	Schicht B	Schicht C
5			
	Dicke des Bereiches	1 - 500 um	1 - 500 um
	Katalysatoreigenschaften	nein	ja
	Leitfähigkeit	ionisch	ionisch und elektronisch
	Membranstruktur	dicht	porös
10	Gaspermeabilität	niedrig	hoch

Schicht A entspricht einer dichten Ionenaustauscher-
 membran. Sie besitzt rein ionische und keine elektri-
 sche Leitfähigkeit und dient dem Ionentransport zwi-
 schen den Elektroden. Sie sollte eine niedrige Gas-
 permeabilität aufweisen, um bei auf beiden Seiten
 vorhandenen unterschiedlichen Gasen, z. B. H₂ und O₂,
 einen direkten Kontakt zu verhindern. Schicht C ent-
 spricht einem porösen elektrischen Leiter. Durch die
 poröse Struktur muß der Stofftransport von außen zum
 Reaktionsort bzw. umgekehrt stattfinden, gleichzeitig
 dient die elektrisch leitfähige Oberfläche als Kon-
 takt zur Spannungszufuhr bzw. zum Spannungsabgriff.
 Die elektrochemische Reaktion findet in Schicht B
 statt. In ihr erfolgt die Anbindung des Ionenleiters
 an den Katalysator, weshalb sie einerseits ionisch
 leitfähig sein muß für den Ionentransport zur Schicht
 A, andererseits auch elektrisch leitfähig sein muß
 für den Elektronentransport zur Schicht C. Eine ge-
 wisse Porosität sorgt für die nötige Rauigkeit und
 die Möglichkeit eines schnellen Stofftransportes der
 umgesetzten bzw. umzusetzenden Spezies.

Eine intensive, verklebungsartige Anbindung des Ionenleiters an den Katalysator erfolgt bei der Herstellung der Elektrodenmembran durch die Verwendung gelöster ionenleitfähiger Polymere anstelle der bisher verwendeten festen Stoffe. In dieser Lösung sind die Makromoleküle beweglich, was sowohl die Beweglichkeit zweier Polymerketten gegeneinander als auch die Segmentbeweglichkeit innerhalb einer Polymerkette betrifft. Eine Benetzung der Katalysatoroberfläche mit Polymerlösung und anschließender Verfestigung der Lösung (Verdampfen des Lösungsmittels oder Polymerisation flüssiger Monomere) erlaubt dem Polymer durch die hohe Ketten- und Segmentbeweglichkeit, einen hohen Anteil von Monomereinheiten in der Kette mit dem Katalysator in Wechselwirkung treten zu lassen, was eine verklebungsartige, gute Anbindung der Materialien bedeutet. Ungelöste und nicht geschmolzene Polymere, wie sie in kommerziellen Beschichtungsverfahren verwendet werden, besitzen keine derartig bewegliche Ketten, allenfalls eingeschränkte Segmentbeweglichkeiten, so daß der Wechselwirkung Polymer-Katalysator mangels Möglichkeit der Ketten zur optimalen Wechselwirkung mit dem Substrat Grenzen gesetzt sind. Verfahrenstechnische Schritte bei der Herstellung der Elektrodenmembran, die für die Membran kritische Parameter erfordern (hohe Temperaturen, hoher Druck, schwierig zu kontrollierende Metallabscheidung), sind nicht nötig. Die Herstellung von sehr dünnen Membran-Elektroden-Einheiten ist aus dieser Sicht nicht problematisch.

Die Verwendung gelöster Polymere zur Herstellung der ionenleitfähigen Strukturen erlaubt es, oben erwähnte zusätzliche Porositäten in die Membran zu integrieren. Durch die Zugabe gasentwickelnder Treibmittel

können während der Verfestigung der Polymerlösung (Abdampfen des Lösungsmittels bzw. Polymerisation der Monomere) durch die einsetzende Gasentwicklung poröse Strukturen erhalten werden. Entsprechende Möglichkeiten bestehen bei der Verwendung unlöslicher und un-

5 schmelzbarer Polymere nicht.

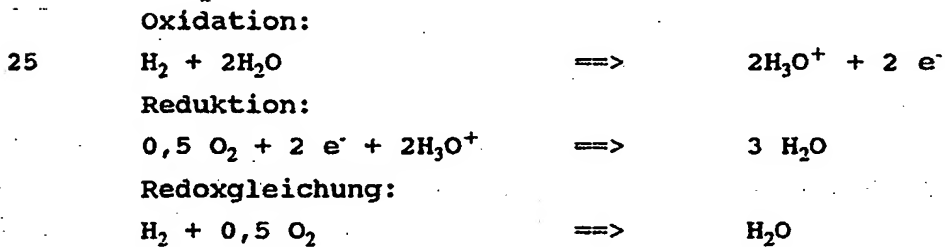
Durch das Konzept der Elektrodenmembran erreicht man einerseits einen sehr innigen Kontakt zwischen akti-

10 ver Elektrode und Membranelektrolytoberfläche, andererseits lassen sich sehr dünne, damit ionisch hochleitfähige Membran/Elektroden-Einheiten herstellen.

Figur 2 zeigt nun das Funktionsprinzip einer Wasser-

15 stoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle mit polymeren Ionenleitern als Festelektrolyt. Das Ionenaustauschermembran 1 ist dabei als zentrale Einheit in der Brennstoffzelle eingebaut. Der Katalysator 2 ist dabei direkt mit einem porösen Verteiler 3 und einem

20 Stromkollektor 4 verbunden. Der Betrieb der Brennstoffzelle läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



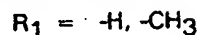
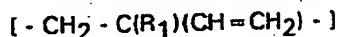
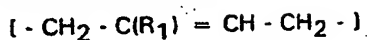
Figur 3 zeigt nun eine Strom-Spannungs-Charakteristik einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Elektrodenmembran, die bei 26 °C in der Wasserelektrolyse als po-

5 lymerer Festelektrolyt eingesetzt wurde. Trotz der sehr geringen Membrandicke konnte eine voll funktionsfähige Membranelektroden Einheit hergestellt werden. Die I-U-Werte der im Beispielsfall noch nicht einmal optimierten Membran/Elektroden-Einheit liegen bereits in sehr guten Bereichen.

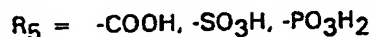
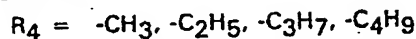
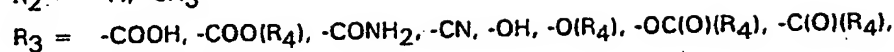
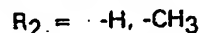
Patentansprüche

- 5 1. Elektrodenmembran aus einem einen Kernbereich bildenden Ionenaustauschermaterial und daran beidseitig kontaktierten Elektroden, für Brennstoffzellen oder Elektrolyseure, dadurch gekennzeichnet,
- 10 daß das Ionenaustauschermaterial aus in Lösungsmittel löslichen Homopolymeren oder Copolymeren oder Gemischen davon gebildet wird, wobei das Polymer zumindest einen in Ionen dissoziierbaren Rest aufweist und daß das Elektrodenmaterial der
- 15 Elektrode beidseitig des Kernbereiches so mit dem Ionenaustauschermaterial verbunden ist, daß jeweils zur Membranseite hin ein inniger Kontakt zwischen Elektroden- und Ionenaustauschermaterial besteht und daß die Außenseiten reines Elektrodenmaterial sind.
- 20
2. Elektrodenmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- 25 daß die Homopolymere aus Monomereinheiten ausgewählt aus der Gruppe

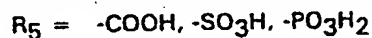
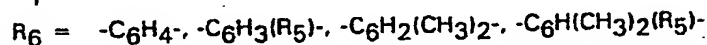
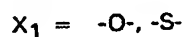
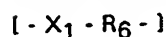
subst. Poly(diene):



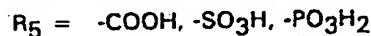
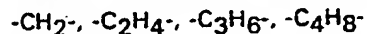
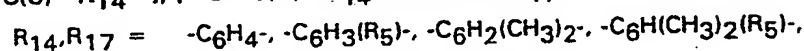
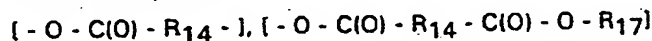
subst. Poly(alkene):



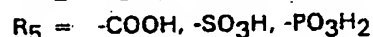
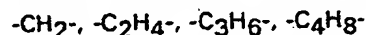
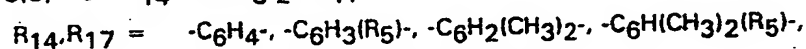
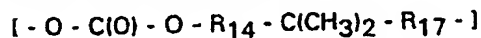
subst. Poly(phenylenoxide) und Poly(phenylensulfide):



subst. Poly(ester):

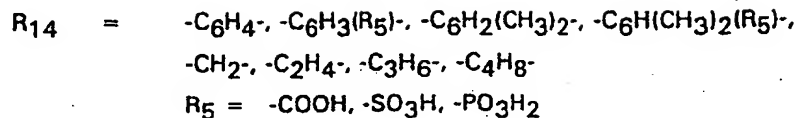
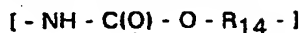


subst. Poly(carbonate):

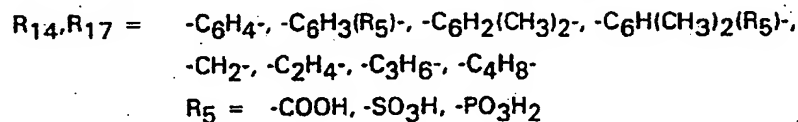
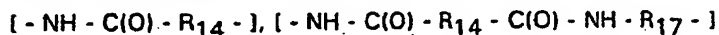


ERSATZBLATT

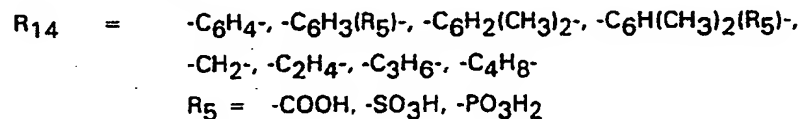
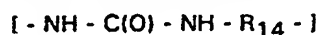
subst. Poly(urethane):



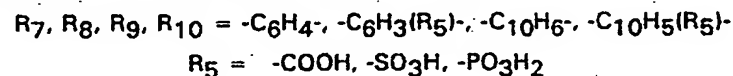
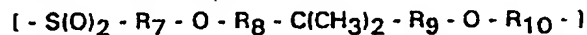
subst. Poly(amide):



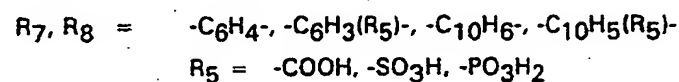
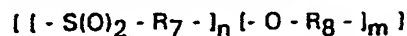
subst. Poly(harnstoffe):



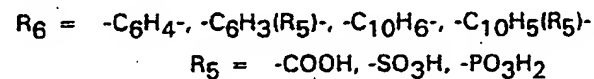
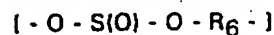
subst. Poly(sulfone):



subst. Poly(ethersulfone):

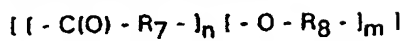


subst. Poly(sulfonate):



ERSATZBLATT

subst. Poly(etherketone)



$n, m = 1 \text{ oder } 2$

$\text{R}_7, \text{R}_8 = -\text{C}_6\text{H}_4-, -\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_5)-, -\text{C}_{10}\text{H}_6-, -\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{R}_5)-$

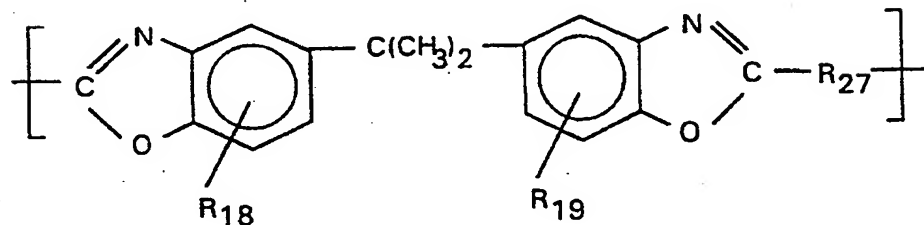
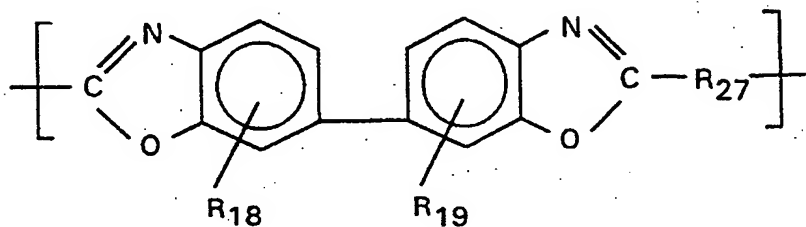
subst. Poly(perfluoraliphaten)



$\text{R}_{11} = -\text{F}, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_5), -\text{OC}_6\text{H}_4(\text{R}_5)$

$\text{R}_5 = -\text{COOH}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{PO}_3\text{H}_2$

subst. Poly(benzoxazole):



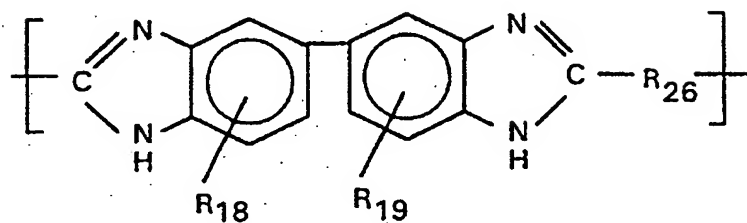
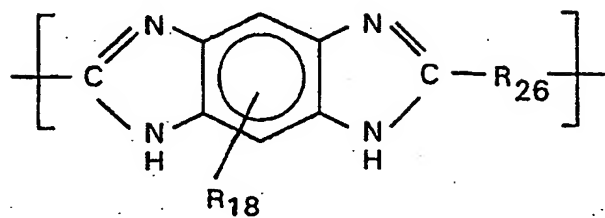
$\text{R}_{27} = -\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_{20})-, -(\text{CH}_2)_p-$

$\text{R}_{18}, \text{R}_{19}, \text{R}_{20} = -\text{H}, -\text{COOH}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{PO}_3\text{H}_2$

$p = 2-8$

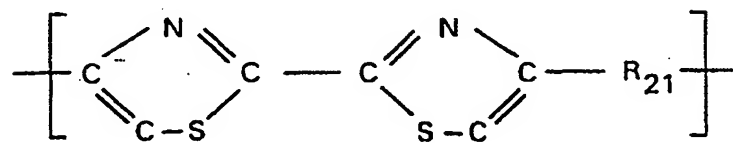
ERSATZBLATT

subst. Poly(benzimidazole):



$R_{26} = -C_6H_3(R_{20})-$, $-(CH_2)_p-$
 $R_{18}, R_{19}, R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$
 $p = 2-8$

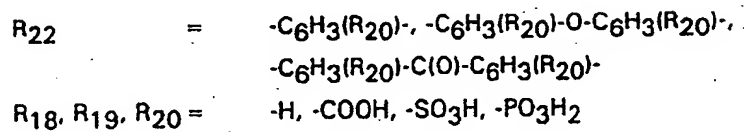
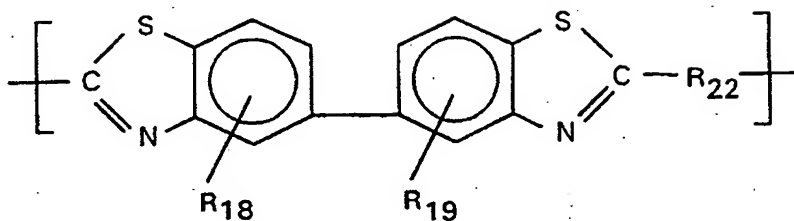
subst. Poly(dithiazole):



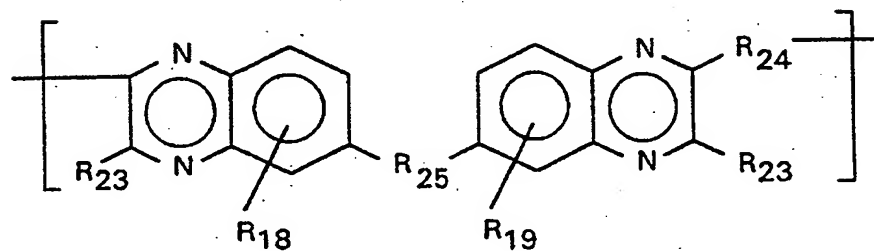
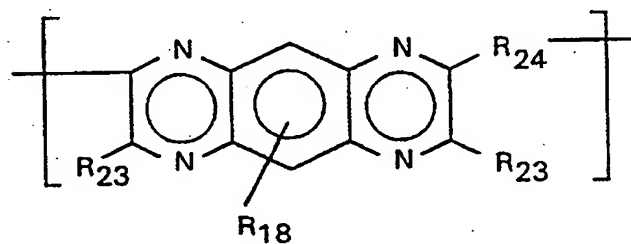
$R_{21} = -C_6H_3(R_{20})-$, $-C_6H_3(R_{20})-(CH_2)_p-C_6H_3(R_{20})-$
 $R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$
 $p = 2-8$

ERSATZBLATT

subst. Poly(benzothiazole):



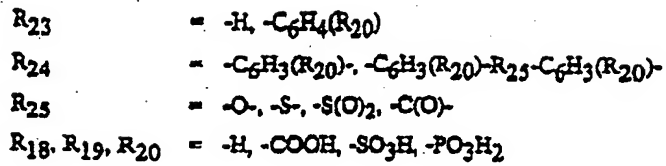
subst. Poly(phenylchinoxaline)



ERSATZBLATT

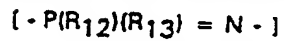
1

5

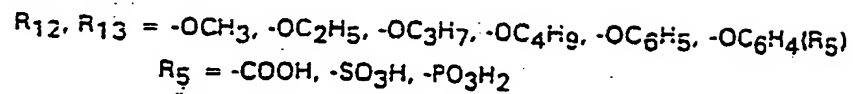


10

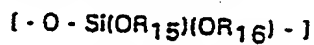
subst. Poly(phosphazene)



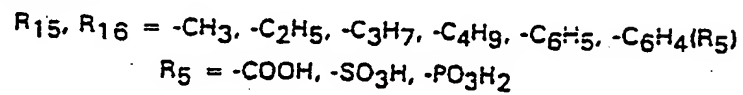
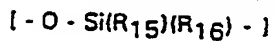
15



subst. Poly(siloxane)



20



25

30

35

bestehen.

- 5 3. Elektrodenmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymere durch Kombination der Monomereinheiten nach Anspruch 2 gebildet werden.
- 10 4. Elektrodenmembran nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die Homopolymer- oder Copolymereinheiten oder die Gemische davon zusätzlich vernetzbar sind.
- 15 5. Elektrodenmembran nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß der Leitfähigkeitsübergang von dem aus reinem Ionenaustauschermaterial bestehenden Kernbereich A zur Außenseite der Elektrode hin
20 schrittweise erfolgt, in der Art, daß beidseitig des Kernbereiches A ein Übergangsbereich B vorhanden ist, der aus Elektrodenmaterial und Ionenaustauschermaterial besteht und somit ionisch und elektronisch leitend ist und einem sich daran
25 nach außen anschließenden Bereich C, der nur aus dem Elektrodenmaterial besteht und somit rein elektronisch leitfähig ist.
- 30 6. Elektrodenmembran nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß der Übergang von der den Kernbereich A bildenden Ionenaustauschermembran zur Außenseite
der Elektrode hin kontinuierlich erfolgt, in der
35 Art, daß vom ionisch leitfähigen Kernbereich A ausgehend sich die Leitfähigkeit bis zur Außen-

seite hin zur elektronischen Leitfähigkeit wandelt.

- 5 7. Elektrodenmembran nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß das Elektrodenmaterial porös ist und unter
Zuhilfenahme von Zusatz- bzw. Füllstoffen wie
Treibmittel und/oder Hydrophobierungsmittel erhalten wird.
- 10 8. Elektrodenmembran nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß das Elektrodenmaterial bevorzugt aus Elementen der VIII Nebengruppe, Legierungen, Oxide,
15 Mischoxide oder Mischungen davon ausgewählt ist.
9. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenmembranen nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 a) ein aus in Lösungsmittel löslichem Homopolymer oder Copolymer oder einer Mischung davon gebildeter Kernbereich A hergestellt wird,
- 25 b) separat davon dünne Schichten aus einem Elektrodenmaterial hergestellt werden,
- 30 c) daß die Seiten des Kernbereichs A oder die Elektroden oder beide mit einem Lösemittel oder einer den Kernbereich anlösenden Polymerlösung benetzt werden und daß die so vorbehandelten Komponenten an ihren benetzten Flächen durch Zusammenpressen zusammengefügt werden.

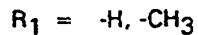
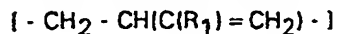
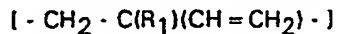
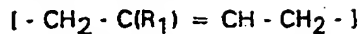
10. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenmembranen nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) eine dünne Schicht aus einem Elektrodenmaterial hergestellt wird,
 - b) daß durch ein geeignetes Auftragsverfahren eine Schicht aus in Lösungsmittel löslichen Homopolymeren oder Copolymeren oder Gemischen davon auf die Oberfläche der Elektrode aufgebracht wird, so daß eine Halbmembranelektrodeneinheit entsteht,
 - c) daß zwei dieser sogenannten Halbmembranelektrodeneinheiten durch Anlösen einer oder beider Halbmembranelektrodeneinheiten mit einem Lösemittel oder einer Polymerlösung zur Elektrodenmembran verbunden werden.
11. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der dünnen Schicht aus dem Elektrodenmaterial Zusatz- bzw. Hilfsstoffe wie Treibmittel und/oder Hydrophobierungsmittel zugegeben werden.
12. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatz- bzw. Füllstoffe insbesondere das Treibmittel auf das fertige Elektrodenmaterial aufgebracht wird.
13. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran nach Anspruch 11 und 12, dadurch gekennzeichnet,

daß als Treibmittel feste Treibmittel die in der Polymerlösung nicht löslich sind verwendet werden.

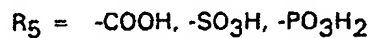
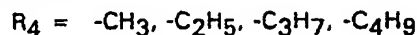
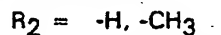
- 5 14. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran
nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet,
daß nach der Herstellung der dünnen Schicht des
Elektrodenmaterials die Elektrode auf einer Seite
mit einer Lösung bzw. Emulsion des ionenleitenden
10 Polymeren beaufschlagt wird.
- 15 15. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran
nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß das ionenleitende Polymer zusätzlich gelöste
Treibmittel enthält.
- 20 16. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran
nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,
daß als Treibmittel physikalische oder chemische
Treibmittel insbesondere Lösemittel mit Siedetemperaturen
im Bereich von 20 bis 160 °C, thermisch initiiertbare
gasentwickelnde Verbindungen mit Zersetzungstemperaturen
im Bereich von 20 bis 160 °C wie 4,4'-Oxy-bis(benzolsulfonylsemi-
25 carbazid) oder durch Strahlung initiiertbare gasentwickelnde
Verbindungen wie Azobis(isobutyronitril) verwendet werden.
- 30 17. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran
nach Anspruch 15 und 16, dadurch gekennzeichnet,
daß die Beaufschlagung der dünnen Schicht des Elektrodenmaterials
mittels Verfahren zum Aufbringen von dünnen Schichten wie
Aufsprühen, Aufstreichen oder Tränken erfolgt.

18. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran nach Anspruch 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das den Kernbereich A bildende leitende Ionenaustauschermaterial aus Monomereinheiten ausgewählt aus der Gruppe

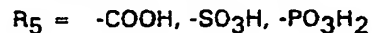
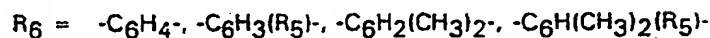
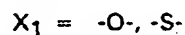
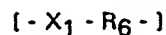
subst. Poly(diene):



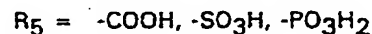
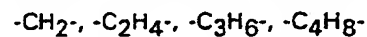
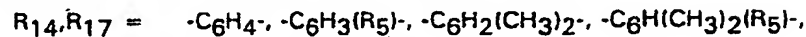
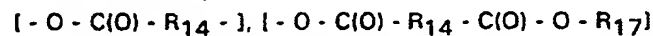
subst. Poly(alkene):



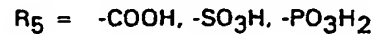
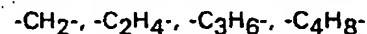
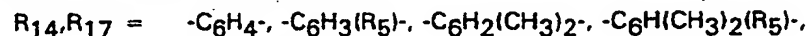
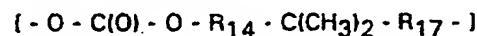
subst. Poly(phenylenoxide) und Poly(phenylensulfide):



subst. Poly(ester):

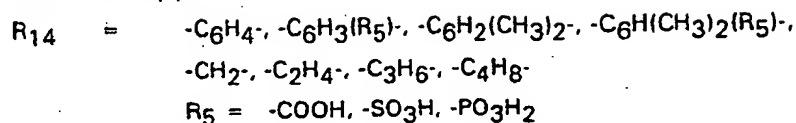
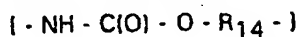


subst. Poly(carbonate):

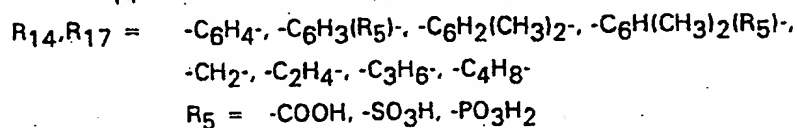
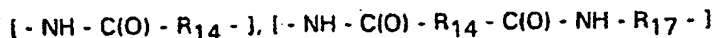


ERSATZBLATT

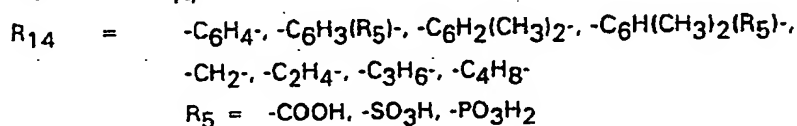
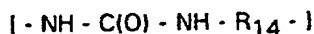
subst. Poly(urethane):



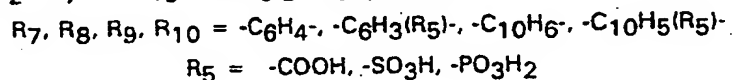
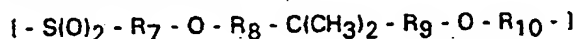
subst. Poly(amide):



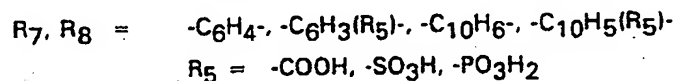
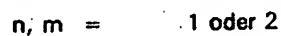
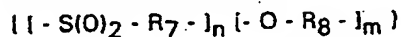
subst. Poly(harnstoffe):



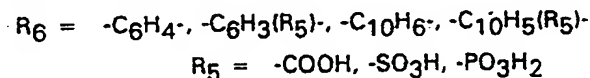
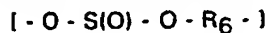
subst. Poly(sulfone):



subst. Poly(ethersulfone):

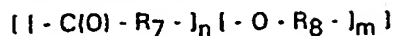


subst. Poly(sulfonate):



ERSATZBLATT

subst. Poly(etherketone)



$n, m = 1 \text{ oder } 2$

$R_7, R_8 = -C_6H_4-, -C_6H_3(R_5)-, -C_{10}H_6-, -C_{10}H_5(R_5)-$

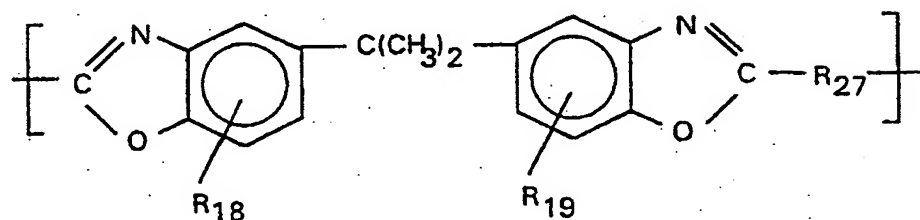
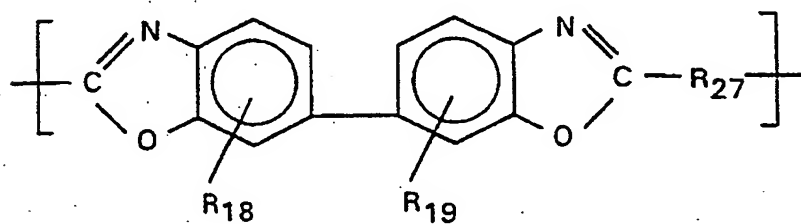
subst. Poly(perfluoraliphaten)



$R_{11} = -F, -C_6H_5, -C_6H_4(R_5), -OC_6H_4(R_5)$

$R_5 = -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$

subst. Poly(benzoxazole):



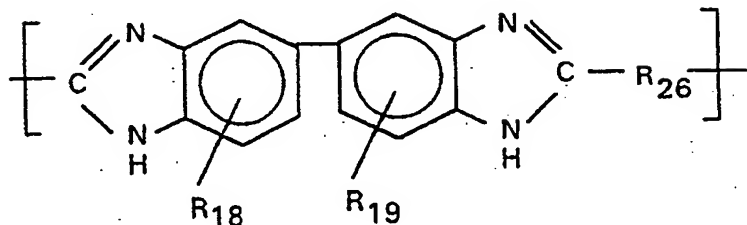
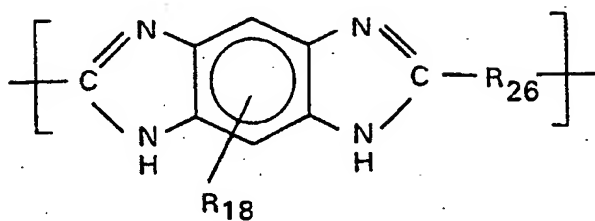
$R_{27} = -C_6H_3(R_{20})-, -(CH_2)_p-$

$R_{18}, R_{19}, R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$

$p = 2-8$

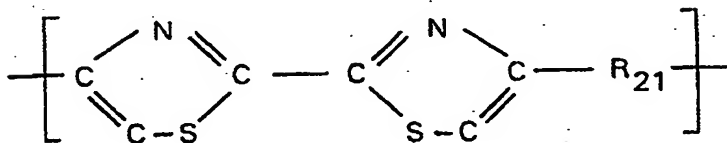
ERSATZBLATT

subst. Poly(benzimidazole):



$R_{26} = -C_6H_3(R_{20})-, -(CH_2)_p-$
 $R_{18}, R_{19}, R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$
 $p = 2-8$

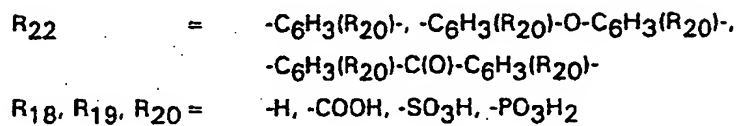
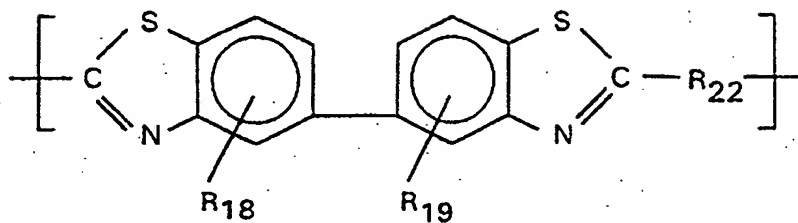
subst. Poly(dithiazole):



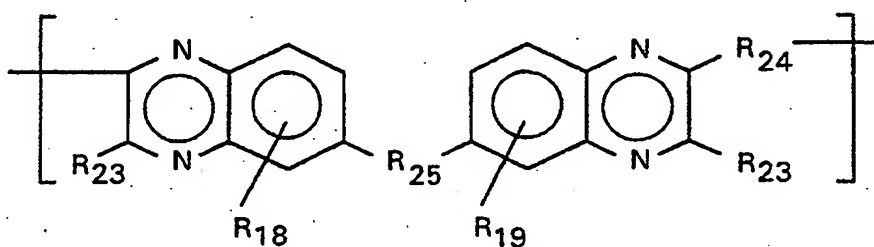
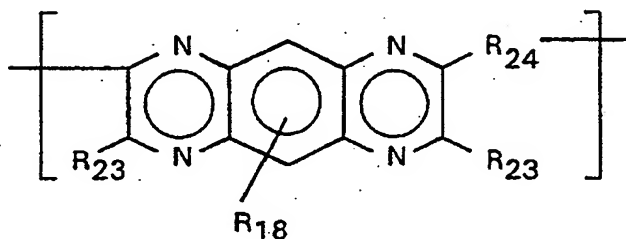
$R_{21} = -C_6H_3(R_{20})-, -C_6H_3(R_{20})-(CH_2)_p-C_6H_3(R_{20})-$
 $R_{20} = -H, -COOH, -SO_3H, -PO_3H_2$
 $p = 2-8$

ERSATZBLATT

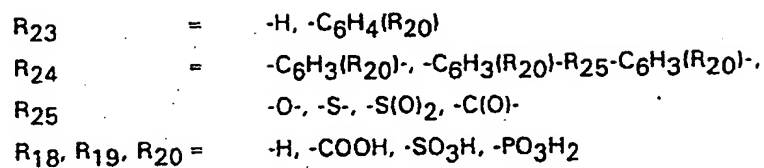
subst. Poly(benzothiazole):



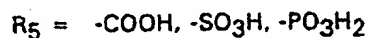
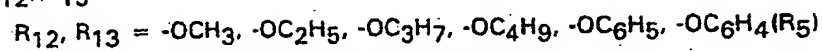
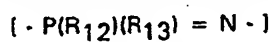
subst. Poly(phenylchinoxaline)



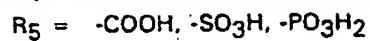
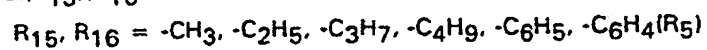
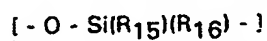
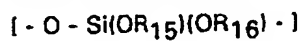
ERSATZBLATT



subst. Poly(phosphazene)



subst. Poly(siloxane)



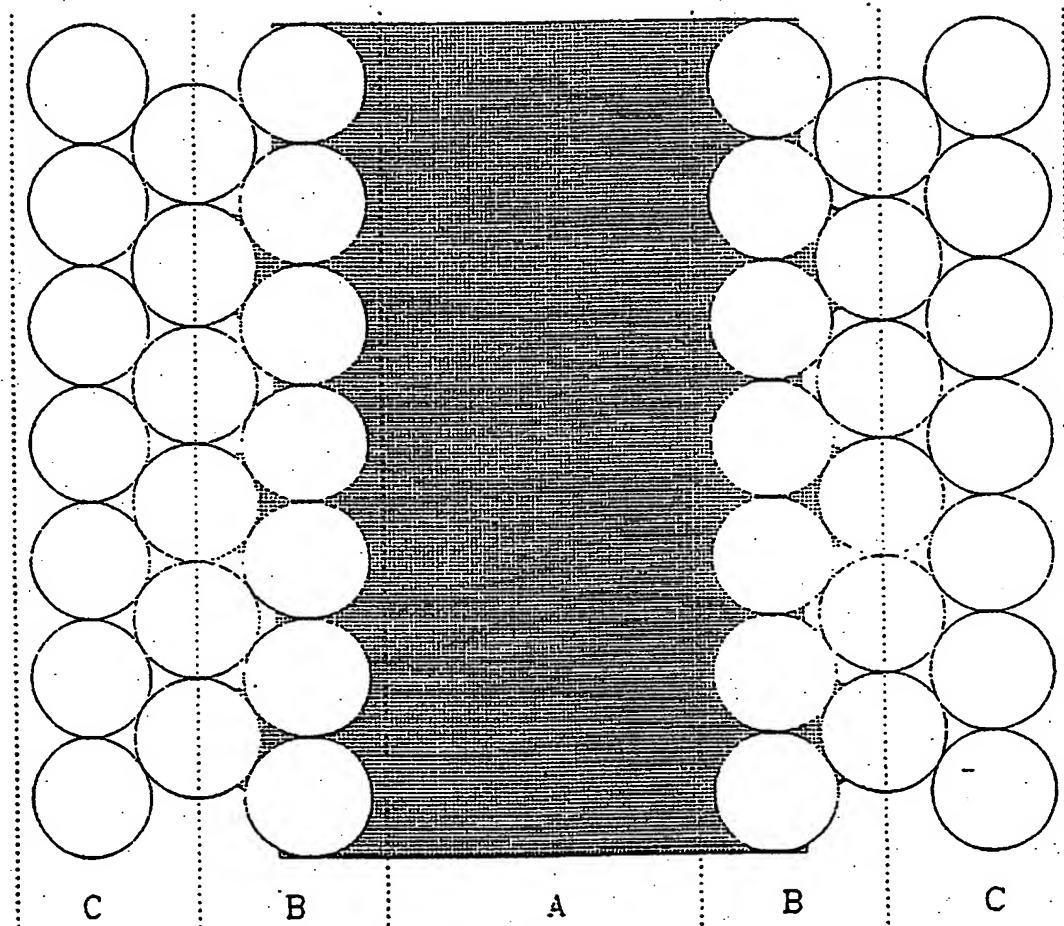
ERSATZBLATT

besteht.

- 5 19. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran nach Anspruch 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere durch Kombination von mindestens zwei Monomereinheiten nach Anspruch 18 gebildet werden.
- 10 20. Verfahren zur Herstellung der Elektrodenmembran nach Anspruch 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrodenmaterial ein Element bevorzugt aus Elementen der VIII Nebengruppe, Legierungen, Oxide, Mischoxide oder Mischungen davon ausgewählt ist.
- 15
21. Verwendung der Elektrodenmembran nach Anspruch 1 bis 8 als Elektrodenmembran in Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren.

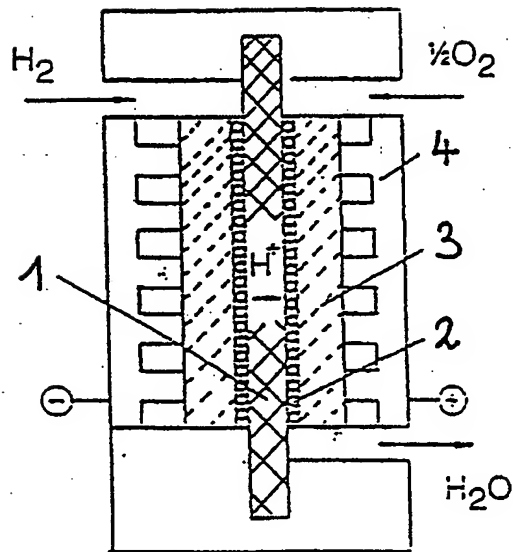
20

Fig.:1



ERSATZBLATT

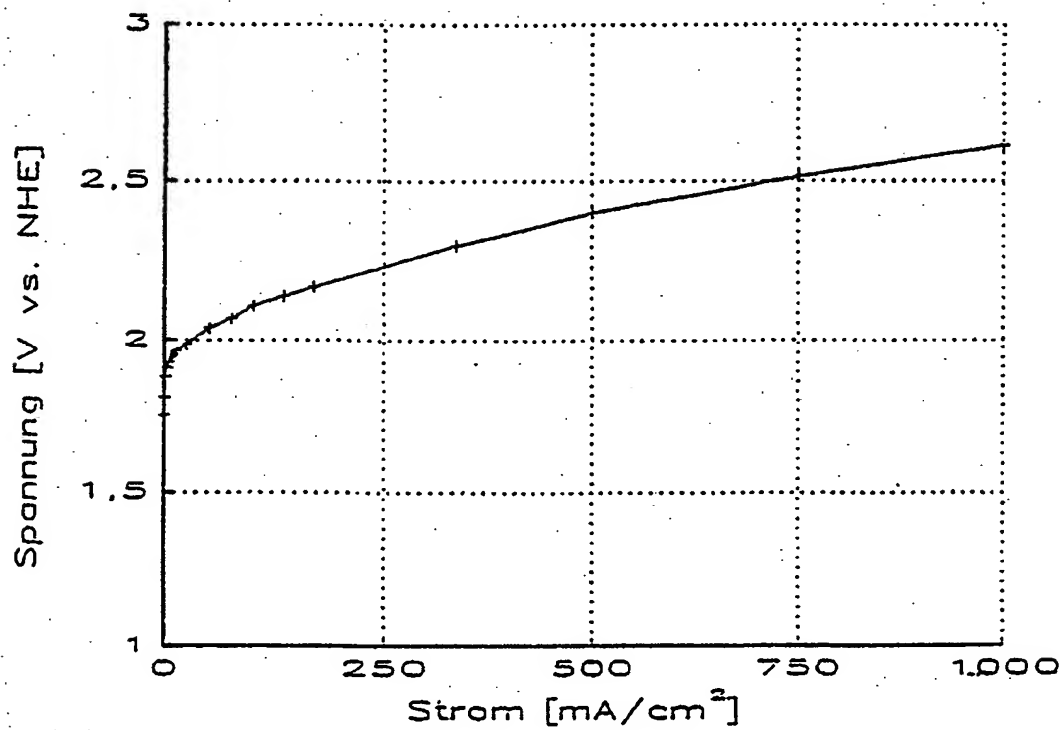
Fig.: 2



ERSATZBLATT

3 / 3

Fig.: 3



ERSATZBLATT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE93/01162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ H01M 8/10, H01M 4/88, C25B 11/20
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ H01M, C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4469579 (MICHAEL J. COVITCH ET AL), 4 September 1984 (04.09.84), column 8, line 55 - column 13, line 8	1,9,21
Y	US, A, 3134697 (L.W. NIEDRACH), 26 May 1964 (26.05.64), column 4, line 46 - column 5, line 2	1,9,21
X	US, A, 4828941 (HANS-JOSEF STERZEL), 9 May 1989 (09.05.89), column 8, line 46 - column 9, line 17; column 10, line 1 - line 68	1,2,9,10, 18,21
A	US, A, 4272353 (RICHARD J. LAWRENCE ET AL), 9 June 1981 (09.06.81), column 9, line 42 - line 55	1,9,21
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 1994 (21.02.94)

Date of mailing of the international search report

16 March 1994 (16.03.94)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE93/01162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Patent Abstracts of Japan, volume 10, N°235, C-366, abstract of JP, A, 61-67789 (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD), 7 April 1986 (07.04.86) -----	1,9,21

SA J2481

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

28/01/94

International application No.

PCT/DE 93/01162

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4469579	04/09/84	AU-A- 8500182	06/01/83
		CA-A- 1173105	21/08/84
		EP-A- 0068444	05/01/83
		JP-A- 58006988	14/01/83
		US-A- 4421579	20/12/83
		US-A- 4568441	04/02/86
US-A- 3134697	26/05/64	BE-A- 596662	00/00/00
		FR-A- 1285926	00/00/00
		FR-A- 1285927	00/00/00
		GB-A- 894530	00/00/00
		NL-C- 128269	00/00/00
		NL-A- 257579	00/00/00
		US-A- 3134696	00/00/00
US-A- 4828941	09/05/89	DE-A- 3618840	10/12/87
		EP-A- 0248394	09/12/87
		JP-A- 62296372	23/12/87
US-A- 4272353	09/06/81	JP-C- 1679061	13/07/92
		JP-A- 56138874	29/10/81

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 93/01162

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: H01M 8/10, H01M 4/88, C25B 11/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: H01M, C25B

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US, A, 4469579 (MICHAEL J. COVITCH ET AL), 4 September 1984 (04.09.84), Spalte 8, Zeile 55 - Spalte 13, Zeile 8	1,9,21
X	US, A, 3134697 (L.W. NIEDRACH), 26 Mai 1964 (26.05.64), Spalte 4, Zeile 46 - Spalte 5, Zeile 2	1,9,21
X	US, A, 4828941 (HANS-JOSEF STERZEL), 9 Mai 1989 (09.05.89), Spalte 8, Zeile 46 - Spalte 9, Zeile 17; Spalte 10, Zeile 1 - Zeile 68	1,2,9,10,18, 21
A	US, A, 4272353 (RICHARD J. LAWRENCE ET AL), 9 Juni 1981 (09.06.81), Spalte 9, Zeile 42 - Zeile 55	1,9,21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Einzel Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann absehbar ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 1994

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

16. 03. 94

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 3818 Patentplan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ulla Granlund

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 93/01162

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN .

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Patent Abstracts of Japan, Band 10, Nr 235, C-366, abstract of JP, A, 61-67789 (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD), 7 April 1986 (07.04.86) -----	1,9,21

SA 2481

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

28/01/94

International application No.

PCT/DE 93/01162

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4469579	04/09/84	AU-A- 8500182	06/01/83
		CA-A- 1173105	21/08/84
		EP-A- 0068444	05/01/83
		JP-A- 58006988	14/01/83
		US-A- 4421579	20/12/83
		US-A- 4568441	04/02/86
US-A- 3134697	26/05/64	BE-A- 596662	00/00/00
		FR-A- 1285926	00/00/00
		FR-A- 1285927	00/00/00
		GB-A- 894530	00/00/00
		NL-C- 128269	00/00/00
		NL-A- 257579	00/00/00
		US-A- 3134696	00/00/00
US-A- 4828941	09/05/89	DE-A- 3618840	10/12/87
		EP-A- 0248394	09/12/87
		JP-A- 62296372	23/12/87
US-A- 4272353	09/06/81	JP-C- 1679061	13/07/92
		JP-A- 56138874	29/10/81